

PAT-NO: JP403161451A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03161451 A

TITLE: AQUEOUS SOLUTION OF METHANOL FOR PRODUCING
HYDROGEN AND
USE THEREOF

PUBN-DATE: July 11, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

ANDO, TOMOFUMI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP01297484

APPL-DATE: November 17, 1989

INT-CL (IPC): C07C031/04, C01B003/34

US-CL-CURRENT: 423/648.1

ABSTRACT:

PURPOSE: To use a recovered water as a raw material by preparing the subject aqueous solution composed of pure water and methanol at a specific molar ratio, filling the solution in a movable water tank, transferring the tank to a hydrogen-production apparatus, supplying the subject aqueous solution to a raw material liquid tank and exchanging the empty water tank with a recovery water tank.

CONSTITUTION: In a hydrogen producing process by the reforming of methanol, a movable water tank A is filled with an aqueous solution of methanol for

hydrogen- production composed of pure water having a conductivity of 10^{-1} /cm and methanol at a molar ratio of 1.5-3.0, the tank is transferred to the hydrogen production apparatus, the aqueous solution of methanol is supplied to a raw material liquid tank B, the empty water tank A is changed with the movable recovery tank C in the apparatus and the water tank C is transferred to obtain the subject aqueous solution of methanol for hydrogen production from the recovered water, pure water and methanol. When the raw material liquid tank B is movable, the water tank A is changed with the raw material water tank B and the tank B is changed with the recovery water tank C. The apparatus can be simplified, the size is reduced and the unmanned operation can be easily carried out.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-161451

⑮ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)7月11日

C 07 C 31/04
C 01 B 3/34

6958-4H
9041-4G

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全4頁)

⑭ 発明の名称 水素製造用メタノール水溶液及びその使用法

⑯ 特 願 平1-297484

⑰ 出 願 平1(1989)11月17日

⑱ 発 明 者 安 藤 智 文 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 三菱瓦斯化学株式会社内

⑲ 出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 小堀 貞文

明 細 書

1. 発明の名称

水素製造用メタノール水溶液及びその使用法

2. 特許請求の範囲

(1) 電導度 $10\mu\Omega^{-1}/\text{cm}$ 以下の純水のメタノールに対するモル比が1.0~3.0である水素製造用メタノール水溶液

(2) メタノール改質による水素製造装置において、

a. 起動時に電導度 $10\mu\Omega^{-1}/\text{cm}$ 以下の純水のメタノールに対するモル比が1.5~3.0であるメタノール水溶液を原料として用い、

b. 平常運転時には該純水のメタノールに対するモル比が1.0~1.5であるメタノール水溶液と水素製造装置からの回収水を原料に用いることを特徴とする水素製造用メタノール水溶液の使用法

(3) メタノール改質による水素製造方法において、

a. 電導度 $10\mu\Omega^{-1}/\text{cm}$ 以下の純水のメタノールに対するモル比が1.5~3.0である水素製造用メ

タノール水溶液を移動可能な水槽(A)に充填し、

b. 該水槽(A)を水素製造装置に移送して、該メタノール水溶液を該水素製造装置の原料液槽(B)に供給し、

c. 該水素製造装置に移動可能な回収水槽(C)を設置し、a.において空となった該水槽(A)と回収水槽(C)を交換して、回収水槽(C)を移送し、

d. 回収水槽(C)よりの回収水と該純水およびメタノールから、水のメタノールに対するモル比が1.5~3.0である水素製造用メタノール水溶液を製造することを特徴とする水素製造用メタノール水溶液の使用法

(4) メタノール改質による水素製造方法において、

a. 電導度 $10\mu\Omega^{-1}/\text{cm}$ 以下の純水のメタノールに対するモル比が1.5~3.0である水素製造用メタノール水溶液を移動可能な水槽(A)に充填して該水素製造装置に移送し、

b. 該水素製造装置に移動可能な原料液槽(B)を設置し、a.よりの該水槽(A)と原料液槽(B)と交換し、

- c. 該水素製造装置に移動可能な回収水槽(C)を設置し、b.よりの原料液槽(B)と回収水槽(C)を交換して、回収水槽(C)を移送し、
- d. 回収水槽(C)よりの回収水と該純水およびメタノールから、水のメタノールに対するモル比が1.5～3.0である水素製造用メタノール水溶液を製造することを特徴とする水素製造用メタノール水溶液の使用法

3. 発明の詳細な説明 (産業上の利用分野)

本発明はメタノール改質による水素製造装置に用いられる原料液およびその使用方法に関する。

(従来の技術)

メタノールを原料とする水素ガスの製造法は、原料のメタノールの輸送および貯蔵が容易であること、比較的低い温度で反応が容易に行われること等から、最近では水素ガス等を消費する装置に隣接してメタノール改質による水素製造装置を設置し、無人化運転を行うことが検討されている。

このようなメタノール改質による水素製造装置

においては、原料として精製メタノールと純水装置により製造される純水ないし水蒸気が用いられる。小型装置においては一般に二基のブランジャーポンプを用い、メタノールと水が別々に供給される。この場合には通常メタノールおよび水の各々のブランジャーポンプの出口配管中に流量測定用検出端を取り付け、各々のブランジャーポンプのエアサーボ、回転数制御、或いはポンプの吐出配管より吸入側に戻る流量を調節することにより各々の流量制御が行われる。またこれらの原料のメタノールと水を一定比率とする必要があることから、各流量の比率制御が行われ、更に製品ガスの流量や圧力を一定に保つために、製品ガスの流量や圧力検出端からの各原料流量の制御が行われることが多い。原料のメタノール及び水の供給方法としては、特開昭61-219701号に該混合液の比誘電率を測定して水の供給量を制御する方法が示されている。

(発明が解決しようとする問題点)

上記の如く小型メタノール改質による水素製造

装置においてはメタノールおよび水を各々のブランジャーポンプで供給し、各々の流量を制御する方法が採られているが、このような装置においては次のような問題がある。

(1)原料のメタノールは一般に精製したメタノールが供給されるが、水は水道水ないし工業用水を原料に用いることが多く、このような水に含まれるイオン成分は、改質触媒の活性低下と、原料蒸発器や過熱器におけるスケール付着、伝熱低下等の障害を起す原因となることから、イオン交換樹脂による純水製造装置が必要である。この純水製造装置は一般に自動装置による運転が行われるが、そのための計装が必要であることから、その設備費が大きく、また純水製造装置を設置するためのスペースも大きく必要とする。

(2)各原料の供給液量が少なく、10～20kg/cm²G程度の圧力が一般に必要とされることから、通常ブランジャーポンプが用いられるが、ブランジャーポンプでは流量の脈動が激しい。このため吐出側にアキュムレーターを設置することが行われるが

、この場合でも正確な流量の測定が困難であり、従って正確な流量制御や比率制御が行われない。

(3)原料の供給系統においてこのように多くの計測点および制御装置が必要であるのでその設備費が大きく、またその保守および装置運転のために多くの労力を要する。

(問題点を解決するための手段)

発明者等は、上記の如き問題点を有するメタノール改質による水素製造装置の改良について鋭意検討した結果、原料のメタノールおよび水の供給を別個に行うのではなく、精製メタノールおよび純水の混合液を原料に用いるようにすれば、このような純水装置と計装が不要となるので水素製造装置の設備費が著しく削減され、且つ装置の運転およびその無人化が容易となることを見出し、本発明に至った。

即ち本発明は、電導度10μΩ⁻¹/cm以下の純水のメタノールに対するモル比が1.0～3.0である水素製造用メタノール水溶液である。

メタノール改質反応は、銅系触媒が一般に用い

られ、通常原料のメタノールに対して 1.5~3 モル倍の水を混合した過熱蒸気を触媒層に導入し、温度 200~500 °C、圧力 5~30kg/cm²G で反応が行われる。

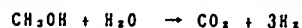
本発明の水素製造用メタノール水溶液を製造するためのメタノールには、ASTM1152号または米国連邦規格(Federal Grade AA)に規定された純度98.5%以上の工業用メタノールが用いられる。

また該メタノール水溶液を製造するために用いられる水としては、純水装置においてイオン交換樹脂或いは更に逆浸透膜により処理した電導度10 $\mu\Omega^{-1}/\text{cm}$ 以下、好ましくは電導度1 $\mu\Omega^{-1}/\text{cm}$ 以下の純水が用いられる。

本発明のメタノール水溶液の物性としては、メタノール濃度が35~65重量%、好ましくは40~55重量%、酸価がギ酸として20ppm以下、好ましくは13ppm以下、蒸発残量が20ppm以下、好ましくは10ppm以下、比電導度が20 $\mu\Omega^{-1}/\text{cm}$ 以下、好ましくは11 $\mu\Omega^{-1}/\text{cm}$ 以下である。

メタノールに対する水の混合比率は、前述の如

くメタノール改質反応器において 1.5~3 モル倍で運転されるので、メタノールに対する水のモル比を 1.5~3 としたメタノール水溶液を用いれば、そのままメタノール改質装置に使用することができ、純水装置や水とメタノールの流量比を一定とする比率制御装置が不要である。しかしながらメタノール改質反応の次式で示される反応であるので、過剰に加えたが反応ガス中に残留し、反応ガスを冷却凝縮することにより回収される。



このため小型装置においてはメタノールに対する水のモル比を 1.5~3 のメタノール水溶液を原料に用いて水素を製造し、未反応水はこのメタノール水溶液の製造業者に引き取らせるようにすることができるが、起動時のみ純水のメタノールに対するモル比が 1.5~3.0 であるメタノール水溶液を原料として用い、平常運転時にはメタノールに対するモル比が 1.0~1.5 であるメタノール水溶液を用いて、更にこの水素製造装置からの回収水を原料に混合すれば、回収水を輸送する必要が

無くなる。

また本発明のメタノール水溶液をコンテナ輸送するものとし、次のように原料液槽や回収水槽との交換を行うものとするれば、本発明のメタノール水溶液や回収水をポンプで移送する時間が短縮され、また回収水を有効に利用できるので、省力省資源上極めて有利である。なお第1図はメタノール水溶液をコンテナ輸送する場合の説明図であり、Aは本発明のメタノール水溶液および回収水を移送する移動可能な水槽、Bは原料液槽、Cは移動可能な回収水槽である。

(1)原料液槽(B)を固定槽とする場合

- a. 電導度10 $\mu\Omega^{-1}/\text{cm}$ 以下の純水のメタノールに対するモル比が 1.5~3.0 である水素製造用メタノール水溶液を移動可能な水槽(A)に充填し、
- b. 該水槽(A)を水素製造装置に移送して、該メタノール水溶液を該水素製造装置の原料液槽(B)に供給し、
- c. 該水素製造装置に移動可能な回収水槽(C)を設置し、a.において空となった該水槽(A)と回収

水槽(C)を交換して、回収水槽(C)を移送し、
d. 回収水槽(C)よりの回収水と該純水およびメタノールから、水のメタノールに対するモル比が 1.5~3.0 である水素製造用メタノール水溶液を製造する。

(2)原料液槽(B)を移動可能な槽とする場合

- a. 電導度10 $\mu\Omega^{-1}/\text{cm}$ 以下の純水のメタノールに対するモル比が 1.5~3.0 である水素製造用メタノール水溶液を移動可能な水槽(A)に充填して該水素製造装置に移送し、
- b. 該水素製造装置に移動可能な原料液槽(B)を設置し、a.よりの該水槽(A)と原料液槽(B)と交換し、
- c. 該水素製造装置に移動可能な回収水槽(C)を設置し、b.よりの原料液槽(B)と回収水槽(C)を交換して、回収水槽(C)を移送し、
- d. 回収水槽(C)よりの回収水と該純水およびメタノールから、水のメタノールに対するモル比が 1.5~3.0 である水素製造用メタノール水溶液を製造する。

なお水のメタノールに対するモル比が 1.5 以上の場合には消防法上の危険物に該当せず、移動可能な槽をトラックにより容易に輸送することができる。

(発明の効果)

メタノール改質による水素製造装置において本発明のメタノール水溶液を原料に用いることにより次のような利点を有する。

- (1)メタノール改質による水素製造装置において純水装置が不要となり、その設備費が削減され、設置面積が小さくなり、運転保全の経費も削減される。
- (2)原料供給のためのポンプ台数が減少し、メタノールと水の比率制御等の計装システムも簡略化される。
- (3)メタノールと水の流量比率が常に一定に保たれることから、メタノール改質反応器の運転が安定し、製品ガスの品質が向上する。
- (4)計装システムの簡略化と安定運転等から、メタノール改質による水素製造装置はより簡略化、

小型化され無人運転が容易となる。

- (5)本発明によるメタノール水溶液の使用法を用いることにより、水素製造装置からの回収水を有効に利用することができる。
- (6)メタノール水溶液および水素製造装置からの回収水をコンテナ輸送することにより、メタノール水溶液を水素製造装置に移送する時間が削減され、省力化を図ることができる。
- (7)本発明によるメタノール水溶液において、水のメタノールに対するモル比が 1.5 以上の場合には、消防法上の危険物に該当せず、トラックにより容易に輸送することができる。

以上により本発明の工業的意義が非常に大きい。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図はメタノール水溶液をコンテナ輸送する場合の説明図である。

- A : 本発明のメタノール水溶液および回収水を移送する移動可能な水槽、
 B : 原料液槽、
 C : 移動可能な回収水槽

特許出願人 三菱瓦斯化学株式会社
 代理人 弁理士 小 堀 貞 文

第 1 図

